

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-046729

(43)Date of publication of application : 28.02.1991

(51)Int.Cl.

H01J 1/30  
H01J 9/02

(21)Application number : 01-181140

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 12.07.1989

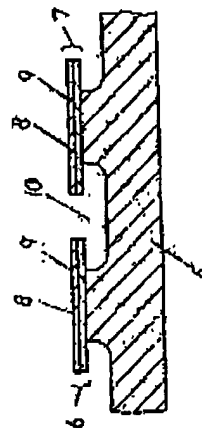
(72)Inventor : WATANABE MASANORI  
KADO HIROYUKI  
YOSHIIKE NOBUYUKI

## (54) FIELD EMISSION TYPE COLD CATHODE AND MANUFACTURE THEREOF

## (57)Abstract:

PURPOSE: To lower surface potential by the inner resistance of a carbon film and emit an electron from the wide region of a cold cathode surface so as to stabilize an emitted electron by composing the cold cathode surface with a low resistant conductive film and the carbon film laminated.

CONSTITUTION: A cold cathode 6 and a gate electrode 7 are facingly arranged on the surface of an insulation substrate 5, and the surface of the metal electrode 8 of the cold cathode 6 is coated with a carbon film 9. The thickness of the carbon film 9 is not limited particularly, however, e.g. 500Å degree is preferable to operate at low voltage. Next a recessed part 10 is formed on the substrate surface of a part, where the cold cathode 6 and the gate electrode 7 are faced, by etching technique. When the cold cathode formed in this way is operated in a required vacuum, electron emission of about  $0.1\mu\text{A}/\text{Tip}$  occurs when e.g. 80V voltage is applied between the cold cathode and the gate electrode, and the cold cathode can be operated in an extremely stable manner.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-46729

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)2月28日

H 01 J 1/30  
9/02B 6722-5C  
B 6722-5C

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全5頁)

⑯ 発明の名称 電界放出型冷陰極およびその製造方法

⑰ 特 願 平1-181140

⑱ 出 願 平1(1989)7月12日

⑲ 発 明 者	渡 辺	正 則	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	加 道	博 行	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	吉 池	信 幸	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑳ 出 願 人	松下電器産業株式会社			大阪府門真市大字門真1006番地
㉑ 代 理 人	弁理士 栗野 重孝			外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

電界放出型冷陰極およびその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 冷陰極が低抵抗導電膜と炭素膜を積層して構成されていることを特徴とする電界放出型冷陰極

(2) 炭素膜がグラファイト微結晶を含む膜であることを特徴とする請求項1記載の電界放出型冷陰極

(3) 炭素膜の厚さが0.2μm以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の電界放出型冷陰極

(4) 冷陰極端部の前記炭素膜が前記導電膜より突出していることを特徴とする請求項1、2又は3記載の電界放出型冷陰極

(5) 絶縁基板表面に低抵抗膜とグラファイト微結膜を積層し、ホトリソグラフィ技術によって冷陰極とゲート電極を同時に形成することによって、請求項1、2、3又は4記載の電界放出型冷

陰極を製造することを特徴とする電界放出型冷陰極の製造方法

(6) 絶縁基板表面に低抵抗導電膜と有機高分子膜を積層し、ホトリソグラフィ技術によって電極形成後、加熱焼成して炭素膜を形成することによって、請求項1、2、3又は4記載の電界放出型冷陰極を製造することを特徴とする電界放出型冷陰極の製造方法

(7) 有機高分子膜が焼成することによってグラファイト膜となる高分子を含有するものであることを特徴とする請求項6記載の電界放出型冷陰極の製造方法

(8) 有機高分子膜が低抵抗の炭素微粉末を含有するものであることを特徴とする請求項6又は7記載の電界放出型冷陰極の製造方法

(9) ホトリソグラフィ技術を用いて冷陰極を形成し、レジスト膜を残したまま加熱焼成して電極表面に炭素膜を形成することを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の電界放出型冷陰極

(10) ホトレジスト材料が焼成することによ

## 特開平 3-46729(2)

ってグラファイト膜層となる高分子を含有するホトレジストである請求項9に記載の電界放出型冷陰極を製造することを特徴とする電界放出型冷陰極の製造方法

(11) ホトレジスト材料が低抵抗の炭素微粉末を含有するホトレジストである請求項9に記載の電界放出型冷陰極を製造することを特徴とする電界放出型冷陰極の製造方法

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明はプレーナ型冷陰極を用いた電界放出型冷陰極およびその製造方法に関する。

## 従来の技術

従来から陰極を用いた電界放出型冷陰極は数多く報告されている。その中でも、第4図(特開昭63-274047号公報の第5図参照)に示すようなプレーナ型冷陰極は、100V程度の低電圧で電子放出がおこることが知られている。陰極基板1の表面に冷陰極2とゲート電極3をお互いに対向させて構成されている。ゲート電極3に対

向する冷陰極2の端面には多数の凸状部4が設けられている。冷陰極2には高融点金属 W、Mo、Ta、Zr、Si など、およびこれらの合金の他に W<sub>2</sub>C、SiC、ZrC などの炭化物が一般に使用されている。冷陰極2とゲート電極3の間に約100Vの電圧を印加すると、冷陰極の先端部には約10<sup>7</sup>V/cmの高電界が加わり、電子放出が起こる。

発明が解決しようとする課題

この構成の電界放出型冷陰極は比較的低電圧で動作することから、最近、特に注目を浴びようになってきた。しかし、陰極材料に金属、炭化物を使用するこの種の電界放出型冷陰極は、一般にスペckルノイズと呼ばれる放出電流の変動があり、不安定な電子源とされていて実用化に至っていない。その主な原因は電子放出が0.1μm<sup>2</sup>以下の極めて微少な電極表面から起こっていて、使用中に電極表面の形状が変化した、表面の仕事関数が変わり、電子放出部分が軽々と変化するためであると考えられている。

本発明は、こうした放出電流の変動が極めて小

さい電界放出型冷陰極、また、放出電流変動の極めて小さい電界放出型冷陰極を安価に製造する方法を提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

本発明は、冷陰極表面を低抵抗導電膜と炭素膜を積層して構成する。冷陰極を構成する炭素膜はCVD法、あるいは不揮発性の高分子膜を冷陰極表面に積層し、加熱焼成して形成する。

## 作用

冷陰極表面に厚さ0.01~0.2μm、比抵抗1~10<sup>7</sup>Ω・cmの炭素膜を積層した場合、冷陰極表面の限られた微小部分に電子放出が集中しようとする。炭素膜の内部抵抗によって表面電位が低下し、いわゆる食掃選作用が働くため、冷陰極表面の広い領域から電子放出が起こるようになる。従って、冷陰極表面の特定の部分の形状変化が起こり難く、安定した電子放出が得られる。

また、炭素膜はO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oを主成分とする真空容器内の残留ガスと化学反応してもCO、CO<sub>2</sub>、炭化水素などの気体となって排気するため

常に清浄な炭素膜が保持され、冷陰極表面の仕事関数の変化が起こり難い。従って、10<sup>-5</sup>~10<sup>-8</sup>Torrの真空度であっても安定した電子放出が得られる特徴がある。

この様な冷陰極は低抵抗導電膜と炭素膜を積層して構成することができる。電極表面に形成する炭素膜はCVD法によるアモルファス炭素膜、グラファイト膜、ダイヤモンド膜、あるいは有機高分子膜を所定の厚さに塗布し、非酸化性雰囲気中で焼成して炭素膜を形成する方法、ホトリソグラフィ技術によって冷陰極を形成し、ホトレジストを残したまま非酸化性雰囲気中で焼成して電極表面にのみ炭素膜を残す方法などによって形成することができる(以下これらの炭素膜をグラファイト膜層と呼ぶ)。

## 実施例

以下に、本発明の実施例について図面を参照しながら説明する。

## 実施例1

第1図に本発明の実施例1の電極構成の要部断

## 特開平3-46729(3)

面図を示す。絶縁基板5の表面に冷陰極6とゲート電極7を対向させて構成されている。冷陰極6は金属電極8と、その表面に被覆した炭素膜9で構成されている。冷陰極6とゲート電極7の対向する部分の基板面にはエッチング技術によって凹部10が形成されている。

次に、このプレーナ型冷陰極の製造方法について説明する。絶縁基板例えばガラス基板5の表面にスパタリング法によって厚さ0.2 $\mu$ mのWSi膜8を形成し、更に、その表面に減圧CVD法によってグラファイト膜膜9を厚さ0.1 $\mu$ m形成したドライエッチング技術によって冷陰極6とゲート電極7を同時に形成する。冷陰極とゲート電極の間隔は1~4 $\mu$ mである。次に、この基板5をバッファエッチ溶液(HF1容とNH<sub>4</sub>F6容の混合液)に浸漬してガラス板表面を深さ約1 $\mu$ mエッチングすると、冷陰極先端部下部に凹部10が形成され、底状の冷陰極先端部を有する冷陰極を形成することができる。グラファイト膜膜9は形成条件によって異なるが、比抵抗が1から10<sup>10</sup> $\Omega$ ・

cmの広範囲のグラファイト膜またはアモルファス炭素膜を形成することができる。本実施例では比抵抗約10<sup>10</sup> $\Omega$ ・cmのグラファイト膜を形成した。ゲート電極7の表面にもグラファイト膜9が形成されるが、冷陰極の動作上、特に障害となることはない。

CVD法によって形成した炭素膜の比抵抗は形成条件、例えば、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>など使用する原料ガス、放電条件あるいはガラス基板の温度などによって異なる。一般に、基板温度が低い場合(400℃以下)は水素原子を含む高抵抗膜のアモルファス炭素膜が形成され、基板温度を高める(400~800℃)に従ってグラファイトの微結晶を含む低抵抗の炭素膜となり、さらに高温(800℃以上)にするとダイヤモンド結晶を含む高抵抗の炭素膜となることが知られている。

この様にして形成した冷陰極を真空度10<sup>-6</sup>Torr以上の真空中で動作させると、冷陰極とゲート電極間に80Vの電圧を印加した時、約0.1 $\mu$ A/Tipの電子放出が起こり、極めて安定に動作させる事

ができた。炭素膜9の厚さは、特に限定されるものではないが、できるだけ低電圧で動作させるには1000Å以下、例えば500Å程度の厚さが望ましい。

炭素膜は真空容器中に含まれる炭素、水素、炭化水素などの残留ガスがイオン化されて表面に付着しても金属電極と異なり、CO、CO<sub>2</sub>、あるいは炭化水素となって離散するため、炭素電極表面は常に清浄な面が保持され、安定な電子放出が得られる。また、炭素電極は金属電極に比べて3~10桁も高い比抵抗を持たせることができるため、電子放出が微小部分に集中しようとするとき、負帰還作用が働き、電極表面の電位が下がる。そのため電極表面のより広い部分から電子が放出され、突発的な電極先端部の破壊が起こらず安定に動作する。

本実施例では金属膜表面に炭素膜を被覆したもののについて述べたが、金属膜と炭素膜を逆にしたものについても同様な結果が得られた。

## 実施例2

第2図に、本発明の他の実施例の要部断面図を示す。本実施例は第1実施例に示す電界放出型冷陰極を第1実施例と同様な方法で製造し、更に冷陰極先端部下部の金属膜をエッチングし、炭素膜の底11を形成したものである。

この電界放出型冷陰極を真空中で、実施例1と同様な動作をさせると更に安定に動作した。

## 実施例3

第1図に示す電界放出型冷陰極の他の製造方法について、第3図に基づいて説明する。

絶縁基板、例えば、ガラス基板5の表面にスパタリング法などによって厚さ0.2 $\mu$ mのタングステン膜8を形成し、その表面にポリアクリルニトリル(以下PANと呼ぶ)の膜を厚さ0.3 $\mu$ m塗布し(第3図(a))、ホトリソ技術によって冷陰極6とゲート電極7を同時に形成する(第3図(b))。

次に、この電極基板を原料ガス雰囲気中で600℃に加熱して比抵抗が約10<sup>10</sup> $\Omega$ ・cmの炭素膜12を形成する(第3図(c))。更に、バッファエッ

## 特開平3-46729(4)

チ溶液に浸漬してガラス基板表面をエッチングして凹部14を形成する(第3図(d))。

PANの導膜形成はPANをジメチルホルマアミド(DMF)の溶液に解して金属層8の表面に塗布して形成した。PANは焼成温度によって膜の抵抗値を大きく変えることができる。例えば400℃で焼成すると比抵抗約 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ の炭素膜ができ、800℃で焼成すれば約 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ の炭素膜がえられる。本実施例ではPANについて述べたが、焼成することによって比較的抵抗値になる有機高分子であれば、例えばアクリル系樹脂、イミド系樹脂など、特に限定することなく使用することができる。また、グラファイトの微結晶粉末、低抵抗の炭素微粉末を有機高分子に混合したものを使用することもできる。

## 実施例4

第1図に示す電界放出型冷陰極の他の製造方法について説明する。絶縁基板、例えば、ガラス基板5の裏面にスパタリング法によって厚さ $0.2 \mu\text{m}$ のタングステン膜8を形成し、ホトレジスト膜を

約1500Å塗布し、通常のホトリソ技術によって冷陰極6とゲート電極7を同時に形成する。冷陰極とゲート電極の間隔は $1 \sim 4 \mu\text{m}$ である。次に、冷陰極6とゲート電極7の表面のホトレジスト膜を除去しないで残したまま真空中または不活性ガス(非酸化性)雰囲気中において800℃に加熱すると、レジスト膜が炭素膜になる。更に、この電極基板をバッファエッチ溶液に浸漬してガラス基板表面を深さ約 $1 \mu\text{m}$ エッチングすると、実施例1と同様に第1図に示す構造の電界放出型冷陰極を製造することができる。

レジスト膜を焼成して形成した炭素膜は一般に比抵抗が $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であるが、より低い焼成温度で低抵抗の炭素膜を得るには実施例3と同様に焼成することによって閉環構造を作るPANなどまたはアクリル系樹脂、イミド系の樹脂あるいはグラファイト様の微粉末などを所定量混合したホトレジスト材料を使用することが望ましい。

なお、炭素膜表面から電子放出が起こる本発明による電界放出型冷陰極においては、低抵抗導電

膜は従来から使用されてきたW、Mo、Taなどの高融点金属、WSi、MoSiなどの合金、あるいはWC、TaCなどの炭化物のように高融点金属に限定する必要はない。

## 発明の効果

以上説明したように、本発明による電界放出型冷陰極は、冷陰極先端部に電流が集中することによる突進的な冷陰極表面の破壊、あるいは形状変化、仕事関数の変化によって起こる放出電流変動が極めて小さい電界放出型冷陰極である。また、本発明による製造方法に依れば、電界放出型冷陰極を安価に製造することができる。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明にかかる電界放出型冷陰極の一実施例の要部断面図、第2図は同冷陰極の他の実施例の要部断面図、第3図は同冷陰極の製造方法を示す工程図、第4図は従来の電界放出型冷陰極の斜視図である。

- 1、5・・・絶縁基板 2、6・・・冷陰極  
3、7・・・ゲート電極 4、11、14・・・

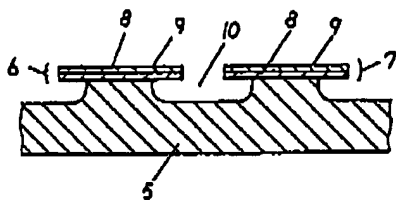
冷陰極底紙 8・・・低抵抗導電膜 9・・・炭素膜 10・・・絶縁基板凹部 12・・・PAN膜 12'・・・炭素膜 13・・・レジスト膜

代理人の氏名 弁理士 栗野重孝 ほか1名

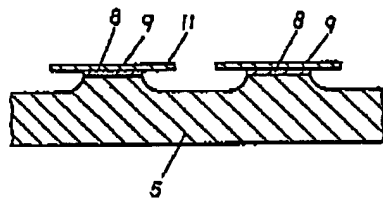
## 特開平3-46729(5)

- 5 ... 絶縁基板  
 6 ... 冷間電極  
 7 ... シート電極  
 8 ... 絶縁誘電体層  
 9 ... 炭素膜  
 10 ... 絶縁誘電体凹部

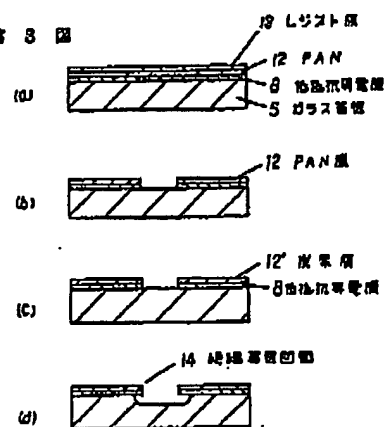
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

